

PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

Patent Number: JP8183934
Publication date: 1996-07-16
Inventor(s): SATOU AKIKUNI; KOBAYASHI TAKASHI
Applicant(s): TOSHIBA SILICONE CO LTD
Requested Patent: ☒ JP8183934
Application Number: JP19940338362 19941228
Priority Number(s):
IPC Classification: C09J7/02; C09J7/02; C08K5/56; C08L83/06; C08L83/07; C09J183/07
EC Classification:
Equivalents: JP2875758B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the sheet excellent in firm bonding to the base material, remedied in the paste-leaving phenomena when peeled off, and reusable to an adherend, by treating a base material with a primer composition of specific composition followed by applying a pressure-sensitive adhesive thereon.

CONSTITUTION: This pressure-sensitive adhesive sheet is obtained by treating a base material with a composition comprising (A) 100 pts.wt. of a polyorganosiloxane containing in one molecule at least two monovalent aliphatic unsaturated hydrocarbon group bound to Si atom, (B) such an amount of a polyorganohydrogensiloxane having in one molecule at least three H atoms bound to Si atom as to be 1.0-10 in the number of the H atom bound to Si atom per said monovalent hydrocarbon group in the component A, (C) 0.1-20 pts.wt. of an organosilicon compound with the epoxy and alkoxy groups bound to Si atom, (D) 0.01-10 pts.wt. of an organoaluminum compound, (E) 0.001-1 pt.wt. of an organotin compound, and (F) such an amount of a platinum (compound) catalyst as to be 0.1-500ppm in the content, on a platinum basis, in the component A, followed by coating the treated surface with a silicone pressure-sensitive adhesive.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183934

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J K D			
	J J P			
C 0 8 K 5/56				
C 0 8 L 83/06	L R Z			
83/07	L R Q			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-338362

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000221111

東芝シリコン株式会社
東京都港区六本木6丁目2番31号

(72) 発明者 佐藤 彰嗣

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(72) 発明者 小林 敬司

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 諸田 英二

(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【要約】

【構成】 本発明は、(A) アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン、(B) ポリオルガノハイドロジェンシロキサン、(C) エポキシ基およびアルコキシ基がケイ素原子に結合した有機ケイ素化合物、(D) 有機アルミニウム化合物、(E) 有機錫化合物、(F) 白金および白金化合物からなる群より選ばれた触媒を、それぞれ特定量含有するプライマー組成物で基材を処理し、さらに付加反応硬化型または有機過酸化物硬化型のシリコーン感圧接着剤を塗布してなる粘着シートである。

【効果】 本発明によれば、シリコーン粘着剤の基材に対する密着性が優れたものとなり、また粘着シートを被着体から引き剥がす際の糊残り現象が改善される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ケイ素原子に結合した 1価の脂肪族不飽和炭化水素基を 1分子中に 2個以上含有するポリオルガノシロキサン 100 重量部

(B) ケイ素原子に結合した水素原子を 1分子中に 3個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、

(A) 成分中の 1価の脂肪族不飽和炭化水素基 1個に対して、ケイ素原子に結合した水素原子の数が 1.0~10個となるような量

(C) エポキシ基およびアルコキシ基がケイ素原子に結合した有機ケイ素化合物0.1~20重量部

(D) 有機アルミニウム化合物

0.01 ~10重量部

(E) 有機錫化合物

0.001~1 重量部

(F) 白金および白金化合物からなる群より選ばれた触媒、(A) 成分に対して白金原子として 0.1~500 ppmを含有するプライマー組成物で基材を処理し、さらにシリコン感圧接着剤を塗布してなる粘着シート。

【請求項2】 シリコン感圧接着剤が、有機過酸化物で加熱硬化するものである請求項1記載の粘着シート。

【請求項3】 シリコン感圧接着剤が、付加反応で加熱硬化するものである請求項1記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシリコン感圧接着剤を塗布した粘着シートに関し、さらに詳しくは基材にプライマーを処理することにより、シリコン感圧接着剤の基材に対する密着性が非常に優れる粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 シリコン感圧接着剤は、粘着力、保持力、表面タック、粘着性等の特性に優れる感圧接着剤であり、加えて耐熱性、耐寒性、電気絶縁性等のシリコン特有の特性を有しているため、電気絶縁テープ、剥離紙用スライジングテープを初めとして耐熱性、耐寒性の要求される各種粘着製品に広く使用されている。一般にシリコン感圧接着剤としては、有機過酸化物で硬化するタイプおよびアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの付加反応によって硬化するタイプのものが知られている。

【0003】 通常、粘着シート基材としてはポリプロピレン (OPP) フィルム、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、ポリイミドフィルム、有機フッ素重合体フィルム、ガラスクロス等を使用し、その基材上*

(A) ケイ素原子に結合した 1価の脂肪族不飽和炭化水素基を 1分子中に 2個以上含有するポリオルガノシロキサン 100 重量部

(B) ケイ素原子に結合した水素原子を 1分子中に 3個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、(A) 成分中の 1価の脂肪族不飽和炭化水素基 1個

2

*にシリコン感圧接着剤を塗布後、加熱硬化させて粘着テープなどに製品化し、使用されている。しかしながら、これらのテープを被着体に貼り付け、使用後に剥がすと、シリコン感圧接着剤とテープ基材との間で界面剥離が生じ、被着体に接着剤の一部が残る、いわゆる糊残り現象が発生することがある。またこの粘着剤と基材間の界面剥離によって、保持力、粘着力などに影響が生じ、粘着テープ本来の特性が損なわれるという問題がある。

【0004】 そこで、これらの問題を解消するために、例えば特公昭54-44017号公報では、水酸基末端のジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン及び有機カルボン酸錫塩からなるプライマー組成物の硬化層を設け、この上にシリコン粘着剤層を設ける方法が提案されているが、この方法ではプライマーの処理に高温処理が必要であり、また十分な密着性が得られず、さらに付加反応硬化型のシリコン感圧接着剤を塗布した場合はプライマー層による硬化阻害が生じるといった問題があった。また特公昭60-11950号公報では、ビニル基含有ジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン及び白金触媒からなるプライマー組成物の硬化層を設けることにより、上記欠点を改良することが示されるが、プライマー組成物のポットライフが短い上に、硬化温度を高くする必要があるため、耐熱性の低い基材には適用できないという問題があった。また特公平 6-39584号公報には、水酸基末端のジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、加水分解性シリル基含有ビニル系共重合体および有機カルボン酸金属塩とからなるプライマー組成物の硬化層を設ける方法が提案されているが、プライマー組成物のポットライフ、基材への密着性がやはり十分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような従来技術の欠点を解決し、粘着剤層が基材に対して良好な密着性を有する粘着シートを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、従来技術の欠点を解決するべく鋭意検討した結果、基材上に特定のプライマー層を設け、後にシリコン感圧接着剤を塗布することにより、引き剥がしの際の糊残り現象がなく、粘着シート本来の粘着力、保持力等の特性を損なうことのない粘着シートが得られることを見だし、本発明を成すに至った。

【0007】 即ち、本発明の接着シートは

に対して、ケイ素原子に結合した水素原子の数が 1.0~10個となるような量

(C) エポキシ基およびアルコキシ基がケイ素原子に結合した有機ケイ素化合物

0.1~20重量部

(D) 有機アルミニウム化合物

0.01 ~10重量部

(E) 有機錫化合物

0.001~1 重量部

(F) 白金および白金化合物からなる群より選ばれた触媒、(A) 成分に対して

白金原子として 0.1~500 ppm

を含有するプライマー組成物で基材を処理し、さらにシリコーン感圧接着剤を塗布してなることを特徴とする。

【0008】以下に、本発明に使用される基材、プライマー組成物、シリコーン感圧接着剤について説明する。

【0009】本発明に使用される基材としては、粘着シートに使用されるものであれば特に制限されず、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどのポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどのポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルムなどの有機フッ素重合体フィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルムおよびポリアミドイミドフィルムなどの各種のプラスチックフィルム、ガラスクロス並びに金属箔などが例示されるが、本発明の粘着シートの特徴が良好に見いだされることから、プラスチックフィルムが好ましい。また通常これらのフィルム基材を使用する場合、基材とシリコーン感圧接着剤との密着性を向上させるために、あらかじめ基材を例えば重クロム酸カリウムなどによる化学的処理、コロナ放電などによる電気的処理、エッチングを施すなどの機械的処理などにより表面処理をしてもよい。

【0010】本発明に使用されるプライマー組成物は、基材とシリコーン感圧接着剤の密着性を改善するものである。

【0011】本発明のプライマー組成物における(A)成分のポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子に結合した脂肪族不飽和炭化水素基(アルケニル基)を1分子中に少なくとも2個有するもので、直鎖状でも分岐状でも環状でもよく、またこれらの混合物でもあってもよい。ここでアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示され、合成のし易さ、硬化性の良好なことからビニル基、アリル基、特にビニル基が好ましい。アルケニル基以外のケイ素原子に結合した置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、 β -フェニルエチル基、 β -フェニルプロピル基などのアラールキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、あるいはこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換した同一または異種の非置換ま

たは置換1価炭化水素基が例示され、合成がしやすく、シリコーン感圧接着剤とのなじみが良好に保たれることから、メチル基またはフェニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0012】(A)成分のポリオルガノシロキサンは、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有すればよく、好ましくは1分子中の全置換基のうち、0.1~50モル%、特に0.5~4モル%がアルケニル基であることが、得られる組成物の硬化性、硬化後の皮膚の強度などから好ましい。

【0013】(A)成分のポリオルガノシロキサンのケイ素原子に結合するアルケニル基は、ポリオルガノシロキサンの分子鎖の末端または中間のいずれに存在してもよく、またその両方に存在してもよいが、硬化後の皮膚が優れた機械的強度を有するためには、少なくとも末端に位置していることが好ましい。

【0014】本発明における(B)成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、(A)成分のポリオルガノシロキサンと架橋反応して硬化皮膚を形成するもので、ケイ素原子に結合した水素原子を、1分子中に少なくとも2個有することが必要である。水素原子以外のケイ素原子に結合した置換基としては、(A)成分と同じものが例示されるが、合成の容易さと良好な物性を持つ硬化皮膚が得られることからアルキル基、アリール基が好ましく、特にメチル基であることが好ましい。このようなポリオルガノハイドロジェンシロキサンとしては直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、またこれらの混合物でもあってもよい。

【0015】(B)成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンとしては、得られる組成物および硬化後の皮膚に良好な特性を付与することから、以下の(a)~(c)で示した化合物が好ましい。

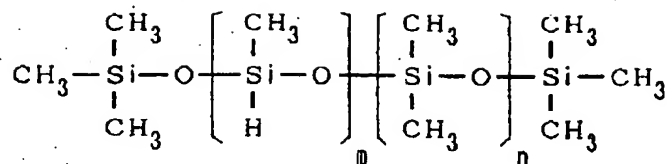
【0016】(a): $(CH_2)_n$, $HSiO_3$, 単位と SiO_2 単位からなり、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量(有効水素量)が0.3~1.2重量%の範囲である分岐状の構造を有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン。

(b): 次式

【0017】

【化1】

5

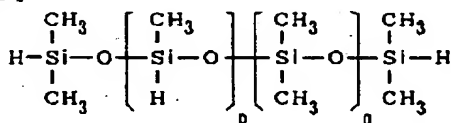


(但し式中、 m は 3~100、 n は 0~100 の整数を示す)で表され、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が 0.5~1.6重量%の範囲である直鎖状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン。

(c) 次式

[0018]

[化2]



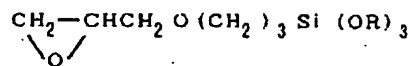
(但し式中、 p は 1~100、 q は 0~100 の整数を示す)で表され、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が 0.5~1.6重量%の範囲である直鎖状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン。

[0019] (B) 成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンの使用量は、(A) 成分のポリオルガノシロキサン中の 1 価の脂肪族不飽和炭化水素基 1 個に対して、ケイ素原子に結合した水素原子の数が 1.0~10 個となるような量であり、プライマー組成物の硬化性が良好なものとなることから 1.5~4.0 個となるような量が好ましい。

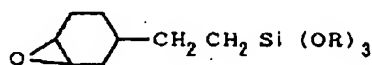
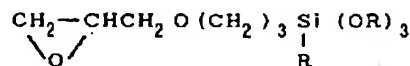
[0020] 本発明のプライマー組成物に用いる (C) 成分は、(D) 成分の有機アルミニウム化合物および (E) 成分の有機錫化合物と共に、密着性を付与するために用いる成分である。この (C) 成分は、1 分子中にケイ素原子に結合したエポキシ基とケイ素原子に結合したアルコキシ基とを有する有機ケイ素化合物であれば、いかなる有機ケイ素化合物でも使用することができるが、得られたポリオルガノシロキサン組成物が優れた自己接着性を示すには、(C) 成分は 1 分子中にケイ素原子に結合したエポキシ基が少なくとも 1 個と、ケイ素原子に結合したアルコキシ基が少なくとも 2 個を有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。(C) 成分の化合物として、

[0021]

[化3]

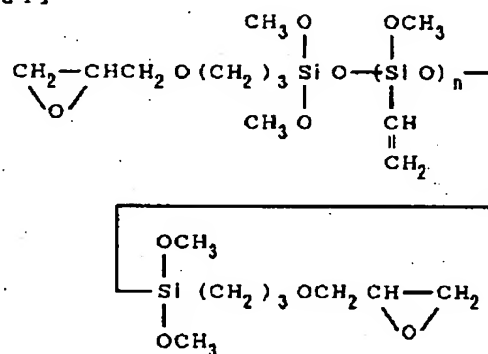


10



[0022]

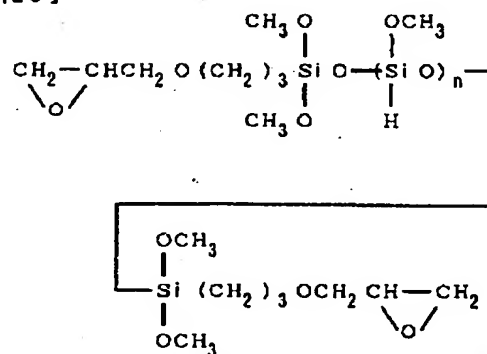
[化4]



20

[0023]

[化5]

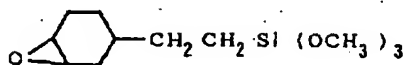
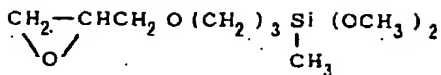
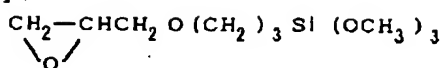


40

(上各式中、R は炭素数 1~6 の 1 価の炭化水素基、 n は 0 または正の整数)等の化学式で例示される有機ケイ素化合物、これらの 1 種もしくは 2 種以上の部分加水分解縮合物またはこれらの 1 種もしくは 2 種以上と (C) 成分以外のアルコキシシラン類との部分加水分解縮合物等が例示される。(C) 成分の具体例としては、以下のようものが例示される。

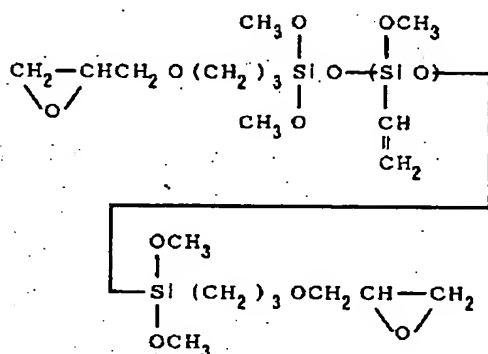
50 [0024]

【化6】



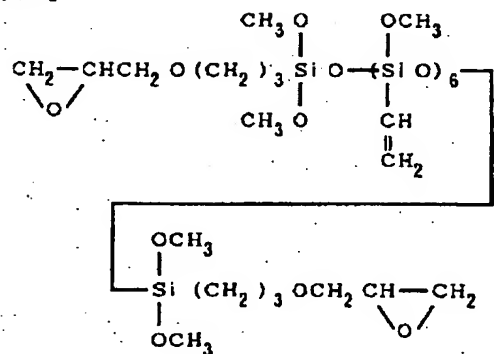
【0025】

【化7】



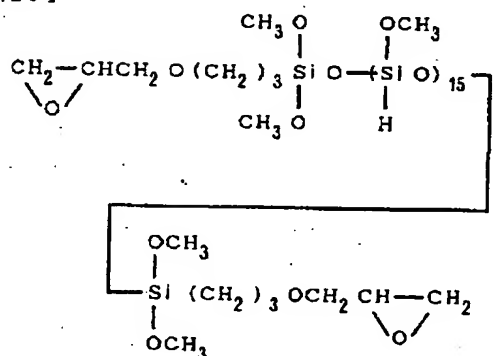
【0026】

【化8】



【0027】

【化9】



(5)

特開平8-183934

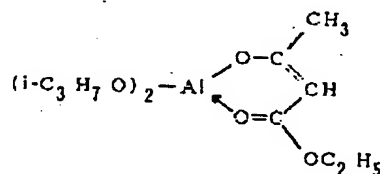
8

【0028】(C)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。配合量が0.1重量部未満であると、得られたプライマー組成物が十分な密着性の効果を示さず、また、20重量部を超えると、得られたプライマー組成物のポットライフが低下するためである。

【0029】本発明に用いられる(D)成分の有機アルミニウム化合物としては、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、 $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ などのアルミニウムアルコラート；ナフテン酸、ステアリン酸、オクチル酸、安息香酸などのアルミニウム塩；アルミニウムアルコラートとアセト酢酸エステルまたはジアルキルマロネートなどを反応させて得られる、

【0030】

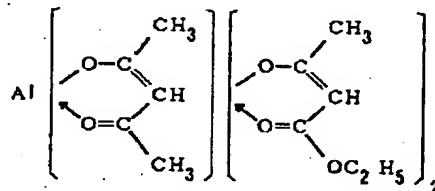
【化10】



20

【0031】

【化11】



30 などのアルミニウムキレート；アルミニウムオキサイドの有機酸塩；アルミニウムアセチルアセテートなどが例示されるが、好ましくはアルミニウムキレート、アルミニウムアルコラートである。これらは混合物であっても良い。

【0032】(D)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。配合量が0.01重量部未満であると、得られたプライマー組成物が十分な密着性の効果を示さず、また、10重量部を超えると、得られたプライマー組成物のポットライフが低下するためである。

40 【0033】(D)成分を配合する方法は特に限定されないが、室温で固体の有機アルミニウム化合物を配合するには、固体の有機アルミニウム化合物を溶媒に溶解後、該組成物に配合する方法が好ましい。使用できる溶媒は固体の有機アルミニウム化合物を溶解させるものであれば特に限定されないが、溶媒の除去の容易さから、低沸点溶媒が好ましい。このような溶媒としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテルなどのエーテル類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、

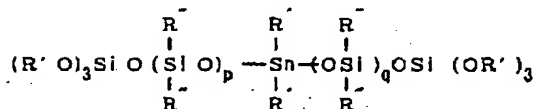
50

オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；クロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が例示される。また、(D)成分は(C)成分と予め反応させ、Al-O-Si結合を有する有機化合物として配合しても良い。

【0034】(E)成分の有機錫化合物としては、一般に縮合反応型ポリオルガノシロキサン組成物に用いられているものを使用することができる。例えば、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫ジオクトエート、ジオクチル酸錫、ジ-n-ブチルジメトキシ錫、ビスエチルマレイルジブチル錫オキサライド、ジブチル錫ベンジルマレート、テトラブチルビス(エチルマレート)ジ錫オキサライド、ジブチル錫ビス(イソオクチルフタレート)、ジブチル錫ビス(3-メチル-3-メトキシブチルマレート)、ジオクチル錫ジラウレートなどが例示される。また、予めアルコキシ基含有ケイ素化合物と反応させ、Sn-O-Si結合を有する以下のような有機化合物として配合しても良い。

【0035】

【化12】



(R'は炭素数1~6の1価の炭化水素基、Rはアルコキシ基および/または炭素数1~6の1価の炭化水素基、p、qは0または正の整数)

(E)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して、0.001~1重量部、好ましくは0.001~0.5重量部である。配合量が0.001重量部未満であると、得られたプライマー組成物が十分な密着性の効果を示さず、また、1重量部を超えると米国特許第3532649号公報に教示されているように、有機錫化合物は本質的に付加硬化型のポリオルガノシロキサン組成物に対して硬化阻害効果をもたらすため、硬化性が著しく低下する。

【0036】本発明に用いる(F)成分の白金および白金化合物からなる群から選ばれた触媒は、(A)成分の1価の脂肪族不飽和炭化水素基と(B)成分の中のヒドロシル基との間の付加反応を促進させるための触媒である。

【0037】(F)成分としては、白金の単体(白金黒)、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金とアルコールより得られる錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、その他の白金配位化合物、あるいはアルミナ、シリカなどの担体に白金の単体を担持したものなどを用いることができる。塩化白金酸、白金-オレフィン錯体を用いる場合は、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテ

ル系溶剤、炭化水素系溶剤などに溶解したものを使用することが好ましい。また、固体のものは分散性を良くするために細かく粉砕する必要がある、使用する担体も粒径が小さく、比表面積の大きいものを用いるのが好ましい。

【0038】(F)成分の使用量は、成分(A)に対して白金原子として0.1~500ppmの範囲が好ましい。

0.1ppm未満では効果が少なく、500ppmを超えて配合しても特に硬化速度の向上などが期待できず、ポットライフが低下するため好ましくない。

【0039】本発明のプライマー組成物には、さらに組成物の室温における保存安定性を付与させるために、付加反応抑制剤を配合してもよく、このような付加反応抑制剤としては、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブチノールなどのアセチレン系アルコール、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-インなどのアセチレン系化合物、これらのアセチレン系化合物とアルコキシシランまたはシロキサンあるいはハイドロジェンシランまたはシロキサンとの反応物、テトラメチルビニルシロキサン環状体などのビニルシロキサン、ベンゾトリアゾールなどの有機窒素化合物、及びその他の有機リン化合物、オキシム化合物、有機クロム化合物などが例示される。付加反応抑制剤の配合量は、良好な保存安定性が得られる量であればよく、一般に(A)成分100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.01~1重量部使用される。また本発明の組成物には、真球状または不定形のシリカや酸化チタンなどの無機質充填剤、ポリオルガノシロセスキオキサン、ポリオルガノシロキサンなどの硬化物粉体であるシリコーンパウダー、その他の顔料、染料などを配合することも任意である。

【0040】本発明のプライマー組成物は、組成物の粘度が低い場合はそのまま基材に塗布して使用することができるが、一般に塗布や処理する際の作業性を向上させ、また組成物の保存安定性をさらに向上させるために溶剤に溶解して使用される。この場合の溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、ペンタンなどの脂肪族炭化水素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどが例示される。

【0041】本発明のプライマー組成物は上記した(A)~(F)成分、さらに必要によりその他の成分及び溶剤を、均一に混合することにより得られる。

【0042】本発明のプライマー組成物はロールコーター、リバースコーター、グラビアコーターなどを用いて基材に塗布し、80~180℃で5~60秒間加熱することにより処理することができ、塗布量はシロキサン換算で概ね、0.2~2.0g/m²の範囲とすればよい。

【0043】本発明に使用されるシリコーン感圧接着剤としては、シリコーンを主成分とする感圧接着剤であればとくに制限されない。一般にシリコーン感圧接着剤としては SiO_2 、単位と $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ 、単位の共重合体およびシラノール基含有ポリジメチルシロキサンとの混合物または反応物を主成分とするものが使用され、必要によりこれらのシロキサン単位の置換基がメチル基以外のもの、例えばフェニル基、ビニル基などで置換されたものが使用される。

【0044】シリコーン感圧接着剤は、基材に塗布することにより使用でき、溶剤を使用している場合はさらに溶剤を揮発させることにより使用できるが、塗布されたシリコーン感圧接着剤の凝集力を高め、良好な粘着性が得られることから、架橋させて使用することが好ましい。シリコーン粘着剤はこの架橋の方法により、一般に付加反応型と過酸化物硬化型に分けられる。

【0045】付加反応型シリコーン粘着剤は、一般に R-SiO_2 、単位と（式中、 R は1価炭化水素基）と SiO_2 、単位からなる溶剤可溶性の共重合体および末端シラノールのアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンの縮合反応物あるいは混合物を、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンと付加反応させるものである。

【0046】また、過酸化物硬化型シリコーン粘着剤は、 R-SiO_2 、単位と（式中、 R は1価炭化水素基）と SiO_2 、単位からなる溶剤可溶性の共重合体および末端シラノールのポリオルガノシロキサンの縮合反応物あるいは混合物を、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物で架橋させるものである。

【0047】本発明の粘着シートにおいては、プライマーによる密着性の向上の効果が良好に得られることから、架橋型のシリコーン粘着剤の使用が好ましく、付加反応型、過酸化物硬化型のどちらも好ましく使用できる。従来の縮合型プライマーのような硬化阻害の影響も無いため、本発明のプライマーを使用することにより過酸化物硬化型粘着剤に加え、特に付加反応型粘着剤を使用した場合に良好な効果が得られる。

【0048】本発明の粘着シートは、基材にプライマー組成物を塗布して加熱硬化させ、続いてシリコーン感圧接着剤を塗布し、好ましくは加熱することにより得られる。

【0049】

【発明の効果】本発明の粘着シートは、基材に特定の組成のプライマー組成物を処理し、その上にシリコーン感圧接着剤を施すことにより、シリコーン粘着剤の基材に対する密着性が優れたものとなり、粘着シートを被着体から引き剥がす際の糊残り現象が改善されるために被着体を汚損することがなくなり、また再度被着体を使用する場合に粘着シート本来の粘着力、保持力等が良好に維持されるという特徴がある。

【0050】また、粘着テープを製造する場合、基材に

感圧接着剤を塗布して巻き取った後、スリット状に切断するために巻き戻しをおこなう場合があるが、本発明の粘着シートを粘着テープとした場合は、シリコーン粘着剤と基材との剥離が生じない良好な巻き戻しが行え、より高速での巻き戻しが可能となるため、作業性と生産効率に優れるという特徴もある。

【0051】本発明の粘着シートは各種の粘着テープ、ラベル、粘着フィルムとして有用である。

【0052】

【実施例】以下に実施例をあげ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の部および％は、とくに断らない限りそれぞれ重量部および重量％を示し、粘度は25℃での値を示す。

【0053】実施例中以下の略号を用いた。

M単位： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ 、単位

D"単位： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_2$ 、単位

Q単位： SiO_2 、単位

H/Vi比： Si-H 基/ Si-Vi 基のモル比（Vi：ビニル基）

なお評価は下記の方法によりおこなった。

【0054】1）T型剥離力

シリコーン感圧接着剤を基材に塗布して得られたシートを、 $2.5\text{cm} \times 15\text{cm}$ に切り出し、その2枚の粘着面同士を貼り合わせ、 $20\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重下、70℃で5時間養生して試験片とした。次に引張り試験機を用いて試験片を180度方向に、 $5\text{cm}/\text{分}$ の速度で引き剥がし、その時の剥離力を測定してT型剥離力とした。

【0055】2）SUS板剥離力

シリコーン感圧接着剤を基材に塗布して得られたシートを、 $2.5\text{cm} \times 15\text{cm}$ に切り出し、ステンレス板（JIS C2107）に貼り付け、 2kg ゴムローラで圧着した後、70℃で5時間養生して試験片とした。次に引張り試験機を用いて、試験片のステンレス板から粘着フィルムを180度方向に $0.3\text{m}/\text{分}$ の速度で引き剥がし、その時に剥離力を測定してSUS板剥離力とした。

【0056】3）剥離面の状態

T型剥離力の測定を行った際に剥離面を観察し、糊残りの有無ならびにプライマー層、基材および粘着剤の間の密着性の評価を行った。なお評価は以下に行った。

○：粘着剤間で剥離し、糊残りなし。

×：粘着剤と基材間で剥離し、一方の粘着シートに粘着剤の移行あり。

（×'：プライマーと基材間で剥離、×'粘着剤とプライマー間で剥離）。

【0057】調製例1（プライマーI）

（A）成分として分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、ビニル基含有量が全置換基の1.0モル％であり、平均重合度が5,000のポリメチルビニルシロキサン100部、（B）成分として分子鎖両末端がトリメチ

ルシリル基で封鎖され、有効水素量が 1.6%で粘度が 15 cPのポリメチルヒドロジェンシロキサン (MDTM, M) 2.6部、(C)成分としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 3.0部、(D)成分としてアルミニウムアセチルアセテート 0.15部、および希釈剤としてトルエン 246部を混合攪拌して均一にし、混合物Aを得た。(H/Vi比=1.5)。

【0058】この混合物Aの10部にトルエン50部を加えて均一になるまで混合攪拌し、さらに(E)成分としてジブチルスズジアセテートをポリシロキサンの合計量に対して320 ppmとなる量、および(F)成分として塩化白金酸とビニルシロキサンの反応錯体をポリシロキサンの合計量に対して白金原子に換算して150 ppmとなる量を添加して均一になるまで混合攪拌し、本発明のプライマー組成物であるプライマーIを得た。

【0059】調製例2 (プライマーII)

混合物Aにおいて、成分(C)、(D)を配合しない場合は、混合物Aと同様に混合物Bを得た。さらに成分(E)を配合しない場合はプライマーIと同様に成分を調製して、比較用のプライマー組成物であるプライマーIIを得た。

【0060】調製例3 (プライマーIII)

両末端シラノール封鎖ポリジメチルシロキサン100部、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、有効水素量が 1.6%で粘度が15 cPのポリメチルヒドロジェンシロキサン (MDTM, M) 1.0部、および希釈剤としてトルエン73部を混合攪拌して均一にし、混合物Cを得た。この混合物C10部にトルエン50部を加えて均一になるまで混合攪拌し、さらにジブチルスズジアセテートをポリシロキサンの合計量に対して4.0%となる量を添加して均一になるまで混合攪拌し、比較用のプライマー組成物であるプライマーIIIを得た。

【0061】調製例4 (プライマーIV)

(C)成分のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの替わりにβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(E)成分のジブチルスズジアセテートの替わりにジブチルスズジラウレートを使用した場合は、調製例1と同様に成分を調製して、本発明のプライマー組成物であるプライマーIVを得た。

【0062】調製例5 (プライマーV)

(C)成分のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの替わりにγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを使用した場合は、調製例1と同様に成分を調製して、比較用のプライマー組成物であるプライマーVを得た。

【0063】調製例6 (粘着剤I)

M単位とQ単位からなり、M:Qのモル比が4:5、水酸基含有量が6.0%、キシレン溶液(60%)の粘度が10 cStのシロキサンレジン65部と、分子鎖両末端が水酸基で封鎖され、平均重合度が5,000のビニル基含有ポリジ

メチルシロキサン35部との縮合反応物100部に、ポリメチルヒドロジェンシロキサン (MDTM, M) 0.4部、反応触媒としての塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金含有量0.05%)2.0部および希釈剤のトルエン50部を加えて均一になるまで混合攪拌し、付加反応型のシリコーン感圧接着剤である粘着剤Iを得た。

【0064】調製例7 (粘着剤II)

調製例6において、シロキサンレジン55部、ビニル基含有ポリジメチルシロキサンを45部としたほかは、同様に粘着剤IIを得た。

【0065】調製例8 (粘着剤III)

調製例6のシロキサンレジンの50部と、分子鎖両末端が水酸基で封鎖され、平均重合度が5,000のビニル基含有ポリジメチルシロキサン50部との縮合反応物100部に、反応触媒としての過酸化ベンゾイル1.0部および希釈剤のトルエン50部を加えて均一になるまで混合攪拌し、過酸化硬化型のシリコーン感圧粘着剤である粘着剤IIIを得た。

【0066】実施例1

ポリイミドフィルム(50μm厚)に、プライマーIを0.8g/m²(固形分)の塗布量となるように塗布し、100℃で30秒間加熱硬化させて、プライマー処理を行った。次にプライマー処理面に粘着剤Iを25~30μm厚(固形分)となるように塗布し、120℃で2分間加熱硬化させて粘着シートを作成した。得られた粘着シートを用いて前記の評価を行い、結果を表1に示す。

【0067】実施例2

粘着剤Iの替わりに粘着剤IIを使用したほかは、実施例1と同様に粘着シートを作成した。同様に評価を行い、結果を表1に示す。

【0068】実施例3

粘着剤Iの替わりに粘着剤IIIを使用したほかは、実施例1と同様に粘着シートを作成した。同様に評価を行い、結果を表1に示す。

【0069】実施例4

プライマーIの替わりにプライマーIVを使用したほかは、実施例1と同様に粘着シートを作成した。同様に評価を行い、結果を表1に示す。

【0070】比較例1

プライマーを使用しないほかは実施例1と同様に粘着シートを作成した。同様に評価を行い、結果を表1に示す。

【0071】比較例2

粘着剤Iの替わりに粘着剤IIIを使用し、プライマーを使用しないほかは実施例1と同様に粘着シートを作成した。同様に評価を行い、結果を表1に示す。

【0072】比較例3

プライマーIの替わりにプライマーIIを使用したほかは、実施例1と同様に粘着シートを作成した。同様に評価を行い、結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0073】比較例4

プライマーIの代わりにプライマーIIIを使用したほかは、実施例1と同様に粘着シートを作成した。同様に評価を行い、結果を表1に示す。

【0074】比較例5

プライマーIの代わりにプライマーVを使用したほかは、実施例1と同様に粘着シートを作成した。同様に評価を行い、結果を表1に示す。

*

*【0075】比較例6

プライマーIの代わりにプライマーII、粘着剤Iの代わりに粘着剤IIIを使用したほかは、実施例1と同様に粘着シートを作成した。同様に評価を行い、結果を表1に示す。

【0076】

〔表1〕

例	実施例				比較例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
プライマー	I	I	I	IV	なし	なし	II	III	V	II
粘着剤	I	II	III	I	I	III	I	I	I	III
剥離力 (g)										
T型	1433	860	395	1380	1054	350	1099	1009	1150	344
SUS板	766	662	554	732	565	454	587	575	605	466
剥離面 状態	○	○	○	○	×	×	× ¹	× ¹	× ¹	× ¹

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09J 183/07

識別記号

JGF

片内整理番号

FI

技術表示箇所